

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 27 611 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 01 G 45/00
H 01 M 4/50

⑳ Aktenzeichen: 197 27 611.3
㉔ Anmeldetag: 28. 6. 97
㉓ Offenlegungstag: 4. 2. 99

DE 197 27 611 A 1

㉑ **Anmelder:**
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉒ **Erfinder:**
Heider, Udo, Dr., 64347 Griesheim, DE; Raulin,
Dietmar, 64683 Einhausen, DE; Hilarius, Volker, Dr.,
64823 Groß-Umstadt, DE

⑤④ **Verfahren zur Herstellung vom Lithiummanganmischoxiden und deren Verwendung**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung von Mischoxiden mit leicht variierbaren elektrochemischen Eigenschaften und spinellartiger Strukturen der Formel (I)



worin

Me ein Metall-Kation aus der II., III., IV., V. und VI. Hauptgruppe oder aus der I., II., IV., V., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere ein Kation aus der Gruppe der Elemente Al, Co, Cr, Fe, Ge, Mg, Nb, Ni, Sn, Ta, Te, V, W, Zn

und

$$0 \leq x \leq 2$$

und

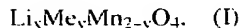
$$0 \leq y < 2 \text{ bedeuten,}$$

sowie deren Verwendung zur Herstellung von Mangandioxi­delektroden für galvanische Elemente, elektrochemischen Zellen, sekundäre Batterien, insbesondere für prismatische und Rundzellen.

DE 197 27 611 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mischoxiden mit leicht variierbaren elektrochemischen Eigenschaften und spinellartiger Strukturen der Formel (I)



worin

Me ein Metall-Kation aus der II., III., IV., V. und VI. Hauptgruppe oder aus der I., II., IV., V., VII., oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere ein Kation aus der Gruppe der Elemente Al, Co, Cr, Fe, Ge, Mg, Nb, Ni, Sn, Ta, Te, V, W, Zn

und

$$0 \leq x \leq 2$$

und

$$0 \leq y < 2 \text{ bedeuten,}$$

sowie deren Verwendung zur Herstellung von Mangandioxidelektroden für galvanische Elemente, elektrochemischen Zellen, sekundäre Batterien, insbesondere für prismatische und Rundzellen.

Typische Bestandteile einer Lithium-Sekundärzelle sind eine aus lithiiertem Metalloxid bestehende Kathode, eine Anode, vorzugsweise aus Kohlenstoff, ein aprotischer Elektrolyt und ein elektrolytdurchlässiges Separatormaterial.

Das zwischen den Elektroden befindliche Separatormaterial hat die Aufgabe, die beiden Elektroden elektronisch zu isolieren.

Als Kathodenmaterial wird häufig ein Lithium-Mangan-Spinell verwendet, welcher eine sehr hohe elektrochemische Aktivität besitzt. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit werden solchen Mangandioxidelektroden üblicherweise Kohle-, Ruß- oder Graphitpartikel zugesetzt. Als Bindemittel kommen organische oder anorganische Zusätze zum Einsatz.

Die in DE-A1-41 19 944 erwähnten LiMn_2O_4 und $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ sind stöchiometrische Spinelle. Das Kathodenmaterial wird durch Reaktion eines Lithiumsalzes, insbesondere von Lithiumhydroxid, mit einem Manganoxid bei Temperaturen oberhalb von 750°C hergestellt.

Aus DE-A1-43 28 755 ist ein entsprechendes Kathodenmaterial bekannt mit einer variablen Stöchiometrie der Form $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ mit $0 \leq x < 0,33$ und $0 \leq \delta < 0,5$. Die veränderlichen Parameter x und δ werden so gewählt, daß das Material im entladenen Zustand, in dem es eingesetzt wird, noch gerade eine kubische Symmetrie (Spinellgitter) aufweist und der mittlere Oxidationsgrad des Mn nicht unter 3,5 liegt.

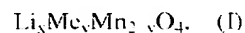
Von M. N. Richard et al. (Solid State Ionics 73 (1994) 81-91) dagegen wird ein "sauerstoffdefizitärer" Spinell der Formel $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{5/3})\text{O}_{4-\delta}$ beschrieben. Bei größer werdendem δ wird ein von 4 gegen 3,5 abnehmender durchschnittlicher Oxidationsgrad des Mn bewirkt. Lithium kann durch gleichzeitige Oxidation des Mn^{3+} deintercaliert werden, wodurch auch ein solcher "sauerstoffdefizitärer" Spinell als reversibel arbeitend es Kathodenmaterial verwendbar ist.

Die mit diesen Kathodenmaterialien erzielbaren Kapazitäten schwanken zwischen 10 mAh/g und 120 mAh/g. Je nach stöchiometrischer Zusammensetzung und kristalliner Beschaffenheit sind die Materialien mehr oder weniger feuchtigkeitsempfindlich und an Luft instabil. Eine verbesserte Hochtemperaturlagertfähigkeit bei gleichzeitig befriedigender Zyklenstabilität ist in den meisten Fällen nur zu erzielen durch in Kaufnahme niedrigerer Kapazitäten.

Aus den Veröffentlichungen bekannte Verfahren zur Herstellung der Lithiummanganoxide mit Spinellstruktur weisen in der Regel jedoch den Nachteil auf, daß sich die Pulvermaterialien nur batch-weise herstellen lassen und sehr langen Temperaturbehandlungen unterzogen werden müssen, wodurch ein sehr hoher Energieeintrag benötigt wird.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein einfaches, schnelles und energiesparendes Verfahren zur Herstellung von geeigneten Lithium-Mangan-Mischoxiden mit spinellartiger Struktur mit verbesserten Eigenschaften für Kathoden in wiederaufladbaren elektrochemischen Zellen zur Verfügung zu stellen, welches die Möglichkeit bietet, die Eigenschaften der herzustellenden Pulver je nach beabsichtigter Verwendung gezielt zu modifizieren.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid mit leicht variierbaren elektrochemischen Eigenschaften, insbesondere mit großer Oberfläche und spinellartiger Struktur der allgemeinen Formel I



worin

Me aus der II., III., IV., V. und VI. Hauptgruppe oder aus der I., II., IV., V., VII., oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere ein Kation aus der Gruppe der Elemente Al, Co, Cr, Fe, Ge, Mg, Nb, Ni, Sn, Ta, Te, V, W, Zn

und

$$0 \leq x \leq 2$$

und

$$0 \leq y < 2 \text{ bedeuten,}$$

welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

- Nitratsalze der verschiedenen Metalle im stöchiometrischen Verhältnis der gewünschten Pulverzusammensetzung in einem Wasser-Alkohol-Gemisch mit einem Wasseranteil von bis 100% in einer Menge von 5 bis 50%, vorzugsweise 30-50%, bezogen auf das Gesamtgemisch gelöst werden und anschließend
- in einer Nitrat-Pyrolyse-Anlage pyrolysiert werden, wobei die Reaktoraustrittstemperatur 400-700°C beträgt.

Erfindungsgemäß wird das durch das Nitrat-Pyrolyse-Verfahren erhaltene pulverförmige Material bei Temperaturen von 500-750°C zusätzlichen Tempereschritten unterzogen wird.

Dieses Tempern kann in einer sauerstoffhaltigen Gasatmosphäre durchgeführt werden, vorzugsweise mit einer Sauerstoffkonzentration bis 100%.

Gegenstand der Erfindung ist ebenso die Verwendung des nach diesem Verfahren hergestellten Lithiummanganoxids zur Herstellung von Mangandiolektroden für galvanische Elementen, für elektrochemischen Zellen.

Zur Erzielung einer guten Zyklenstabilität bei gleichzeitig hoher Kapazität wird insbesondere ein Pulvermaterial angestrebt, welches eine homogene und stöchiometrische Zusammensetzung aufweist, so daß mögliche Dotierstoffe homogen im Material enthalten sind, das Material direkt nach der Herstellung bereits eine Spinellstruktur aufweist und eine gleichmäßige, sehr geringe Teilchengröße, vorteilhafterweise unter 10 µm, besitzt.

Versuche haben gezeigt, daß überraschenderweise diese hohen Materialanforderungen erfüllt werden können, wenn pulverförmiges Lithiummanganoxid in einem Sprühpyrolyseverfahren hergestellt wird. Zur Durchführung dieses Verfahrens können Mischungen verschiedener Salzlösungen oder entsprechender Suspensionen eingesetzt werden, welche in der heißen Reaktionszone unter umgehender Verdampfung des Lösungsmittels zu den gewünschten Lithiummanganoxiden der Formel (I) oxidieren.

Zur Herstellung der oben genannten Lithium-Mangan-Mischoxide ist insbesondere ein Verfahren geeignet, welches prinzipiell als Nitrat-Pyrolyse charakterisiert werden kann. Dieses Verfahren kann mit Hilfe von wäßrigen Lösungen der Metallnitratsalze oder von einer Suspension einer Komponente in einer wäßrigen Nitratsalzlösung der anderen Komponenten durchgeführt werden. Vorteilhafterweise können je nach gewünschtem Endprodukt wäßrige Lösungen bzw. Suspensionen der Nitratsalze bzw. der Komponenten in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Durch direktes Versprühen der hergestellten Lösung bzw. Suspension in Luft oder in einer anderen definierten Gasatmosphäre bei Temperaturen von 400-700°C, insbesondere bei 475-650°C, kann das gewünschte spinellartige Produkt phasenrein direkt ohne weitere Nachbehandlung hergestellt werden.

Vorzugsweise werden zur Durchführung des Verfahrens solche Salzlösungen verwendet, die in einer exothermen Reaktion zu den gewünschten Mischoxiden reagieren. Dieses hat den Vorteil, daß zwar zum Anspringen der Reaktion zu Beginn der Reaktionsraum auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden muß, die Reaktion sich dann aber im günstigsten Fall selbst trägt und die Temperatur gehalten werden kann. Das Anspringen der Reaktion kann gegebenenfalls auch durch Zündung erfolgen.

Vorteilhafterweise können als Edukte zur Bildung der Lithiummanganoxide der Formel (I) Nitratsalze der Metalle, welche im Produkt erwünscht sind, verwendet werden. Geeignete Salze sind aber auch Acetate, Citrate, Hydroxide oder andere in Wasser oder Wasser-Alkohol-Gemischen lösliche organische Metallsalze.

Es ist auch möglich, entsprechende Hydroxide in Kombination mit Nitratsalzen zur Reaktion zu verwenden. Beispielsweise können jeweils stöchiometrische Mengen Lithiumhydroxid, Mangannitrat sowie eines weiteren geeigneten Salzes eines Metalls aus der II., III., IV., V. und VI. Hauptgruppe oder aus der I., II., IV., V., VII., oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere aus der Gruppe der Elemente Al, Co, Cr, Fe, Ge, Mg, Nb, Ni, Sn, Ta, Te, V, W, Zn in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Auch bei diesem weiteren Salz handelt es sich vorzugsweise um ein in wasserlöslichen Nitrat.

Vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Sprühpyrolyseverfahrens werden die obengenannten Salze im stöchiometrischen Verhältnis der gewünschten Pulverzusammensetzungen in Lösung gebracht. Besonders gute Eigenschaften weisen solche Lösungen auf, in denen die Salze in einer Gesamtkonzentration von 5-50%, insbesondere von 30-50% vorliegen.

Als Salzlösungen sind sowohl rein wäßrige Lösungen geeignet als auch solche, die außer Wasser als Lösungsmittel ein organisches Lösungsmittel enthalten. Als organische Lösungsmittel sind insbesondere mit Wasser mischbare Lösungsmittel geeignet. Zu diesem Zweck können Alkohole, wie z. B. Ethanol, Methanol oder Propanol eingesetzt werden. Verwendet werden können aber auch andere Lösungsmittel, welche gleichzeitig auch als Komplexbildner fungieren können wie z. B. Diethylenglykol. Vorzugsweise werden jedoch wegen der guten Wasserlöslichkeit Alkohole verwendet. Insbesondere bevorzugt wird mit Ethanol gearbeitet.

Die organischen Lösungsmittel tragen während der Sprühpyrolyse-Reaktion insbesondere mit zur Beibehaltung der Temperatur bei. Bei Verwendung von organischen Lösungsmitteln ist jedoch deren Konzentration und Reaktionstemperatur so zu wählen, daß eine vollständige exotherme Reaktion der kohlenstoffhaltigen Verbindungen erfolgt, jedoch im gebildeten Mischoxid keine Kohlenstoffreste mehr verbleiben, da sonst die Bildung einer Spinellstruktur gestört wird. An sich können Lösungen verwendet werden, in denen allein ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, also die Konzentration des organischen Lösungsmittels in Bezug auf die Gesamtlösungsmittelmenge bis auf 100% steigt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Lithiummanganoxide der Formel (I) werden die hergestellten Salzlösungen in den auf Betriebstemperatur gebrachten NPA-Reaktor (NPA Nitratpyrolyseanlage) eingesprüht. Bei diesem Reaktor handelt es sich um einen speziell entwickelten Reaktor der Anmelderin. Das Einsprühen erfolgt durch eine Zwiststoffdüse mittels einer Pumpe. Die so in den Reaktor versprühte Reaktionslösung wird thermisch pyrolysiert und fällt hierbei als feinteiliges, rieselfähiges Pulver an.

Es ist möglich, je nach weiterer Verwendung, die Eigenschaften des Pulvers durch eine sich anschließende Temperaturbehandlung zu modifizieren. Hierdurch können physikalische, aber auch elektrochemisch-physikalische Eigenschaften gezielt verändert werden, und somit den Anforderungsbedingungen angepaßt werden.

Die für die Herstellung von Batterien relevanten Eigenschaften wie Korngröße, spezifische Oberfläche, Sauerstoffgehalt und Gitterkonstante können durch eine Temperaturnachbehandlungen in einer definierten Gasatmosphäre sehr gut variiert werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Möglichkeit, auf einfache Weise dotierte Mischoxide der oben genannten allgemeinen Formel herstellen zu können. Auch bei Verwendung geringster Mengen Dotierprecursormaterials ist eine homogene Verteilung in dem hergestellten Precursormaterial für Elektroden gewährleistet.

Besonders vorteilhaft ist es, daß das erfindungsgemäße Verfahren einfach und schnell durchführbar ist, und zwar auch

in einem größeren Maßstab. Auch zeichnet sich dieses Herstellungsverfahren aufgrund der sich selbst tragenden Reaktion durch einen niedrigen Energieeintrag aus.

Durch geeignete Reaktionsführung liegt das hergestellte Pulver direkt in der gewünschten Phase, dem Spinell vor, wenn die Reaktionsaustritts-Temperatur der Nitrat-Pyrolyse-Anlage in geeigneter Weise gewählt wird. Es handelt sich dabei um ein feinteiliges Pulver mit einer Partikelgröße kleiner 10 µm mit hoher Schüttdichte.

Anschließende Glüh Schritte können zur Modifikation der elektrochemischen, wie auch physiko-chemischen Eigenschaften nachgeschaltet sein.

Durch diese Nachbehandlung der Pulver werden insbesondere die Kristallinität, die Gitterkonstanten, die Korngrößen, die spezifische Oberfläche und die Kapazität beeinflusst.

Hierbei spielt natürlich die definierte Temperatur, die Heiz- und Abkühlrate, wie auch die Glühdauer eine entscheidende Rolle. Weiterhin sind die Gasatmosphäre der verwendeten Öfen und die Schütthöhe der Tiegel bedeutende Einflußgrößen.

Zur Herstellung des eigentlichen Kathodenmaterials wird das erhaltene pulverförmige Produkt intensiv mit den übrigen Bestandteilen vermischt und gegebenenfalls suspendiert. Solche notwendigen Bestandteile z. B. organische oder anorganische Bindemittel und Leitfähigkeitszusätze. Als organische Bindemittel können hinzugefügt werden PTFE, PVDF u. a. dem Fachmann für diesen Zweck bekannte Bindemittel. Besonders geeignet ist PTFE. Geeignete Leitfähigkeitszusätze sind Ruß, Graphit, Stahlwolle und andere leitfähige Fasern. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt durch Zugabe von Ruß und Graphit in einer Menge von 5-50, insbesondere von etwa 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge.

Anschließend wird das mit allen Zusätzen vermischte Pulver in an sich bekannter Weise zu Elektroden konfektioniert. Dieses kann durch Verpressen mit sehr hohem Druck zwischen Drahtgeweben, bestehend aus einem inerten Material, wie z. B. Aluminium, erfolgen. Gegebenenfalls kann sich hieran eine Behandlung bei erhöhter Temperatur anschließen, wobei das erhaltene Produkt trocknet.

So hergestellte Elektroden lassen sich in bekannter Weise zur Herstellung von sekundären galvanischen Zellen verwenden, in denen in Gegenwart eines aprotischen Elektrolyten üblicherweise eine Kohlenstoffelektrode als Gegenelektrode dient. Es sind aber auch andere Ausgestaltungen entsprechender galvanischer Zellen möglich. So kann durch verschiedene Zusätze, wie beispielsweise Gelfierungsmittel, Silicagel oder andere, die Viskosität des an sich wäßrigen Elektrolyten erhöht werden. Zwischen den Elektroden kann ein geeignetes Polymergewebe oder -vlies als Trennmateriale angebracht sein und falls dieses notwendig sein sollte ein Abstandshalter eingefügt sein. Als Polymervlies können Materialien, bestehend aus PVA, Polypropylen oder anderen inerten Polymeren, dienen. Abstandshalter, wie sie aus im Handel erhältlichen Batterien bekannt sind, können eine gewellte Form besitzen und beispielsweise aus PVC bestehen.

Zu Versuchszwecken wurden aus den erfindungsgemäßen Lithium-Mangandioxidgemischen Elektroden hergestellt, indem in einem Mixer die Komponenten homogenisiert worden sind, wobei jeweils ein Leitfähigkeitszusatz und ein Bindemittel hinzugefügt wurde. Das so erhaltene Gemisch wurde zu Kathoden für Knopfzellenbatterien verpreßt und getrocknet.

Im folgenden werden Beispiele zur Veranschaulichung und zum leichteren Verständnis der vorliegenden Erfindung gegeben, die an sich aber nicht zur Beschränkung der eigentlichen Erfindung dienen.

Beispiele

Herstellung eines stöchiometrischen $\text{Li}_{1,045}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm6}$ Precursors

Versuchsbeschreibung

Einwiegen stöchiometrischer Mengen von Lithium- und Mangan-Nitrat und lösen im VIE-Wasser und Rühren.

Sprühpyrolyse-Bedingungen:

Düsendruck: 2,5 bar

Brennertemperatur: 600°C

Luft-Gas-Verhältnis: 2

Fließgeschwindigkeit: 4,95 kg/h.

Es wurde eine Schlick-Zweistoffdüse, Modell 970/4, mit einer Bohrung von 0,8 mm benutzt.

Der Reaktor wurde während der Reaktion gekühlt.

Theoretische Ausbeute: 5244 g

Rohausbeute: 5155 g.

Dies entspricht einer Umsetzung von 98,3% des Rohstoffes.

Die analytische Untersuchung der Produkte ergab folgende Gehalte:

Experimentell	Theoretisch
Li: 3,928%	3,879%
Mn: 60,465%	60,72%
O: 35,607%	53,40%
$\Rightarrow \text{Li}_{1,026}\text{Mn}_2\text{O}_{4,044}$	

Kalzinieren unter verschiedenen Bedingungen:

1. Versuchsdurchführung: 750°C für 10 h bei einer Heizrate von 3 K/min in Luft
2. Versuchsdurchführung: 750°C für 24 h bei einer Heizrate von 3 K/min in Luft.

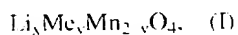
Tabelle 1

Ergebnisse der beiden Kalzinierversuche und Vergleich mit der Precursormischung

Eigenschaften:	Precursor- material	Kalzinierversuch 1	Kalzinierversuch 2
Korngröße (d50) [µm]	9,2	5,9	5,7
Oberfläche (BET) [m ² /g]	13,2	3,4	2,9
Gitterkonstante [Å]	8,205	8,210	8,215
elektrochemi- sche Kapazität [mAh/g]	94	113	117

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid mit leicht variierbaren elektrochemischen Eigenschaften und spinellartiger Struktur der allgemeinen Formel I



worin

Me Metall aus der II., III., IV., V. und VI. Hauptgruppe oder aus der I., II., IV., V., VII., oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere ein Kation aus der Gruppe der Elemente Al, Co, Cr, Fe, Ge, Mg, Nb, Ni, Sn, Ta, Te, V, W, Zn

und

$$0 \leq x \leq 2$$

und

$$0 \leq y < 2 \text{ bedeuten.}$$

dadurch gekennzeichnet, daß

- Nitratsalze der verschiedenen Metalle im stöchiometrischen Verhältnis der gewünschten Pulverzusammensetzung in einem Wasser-Alkohol-Gemisch mit einem Wasseranteil von 0-100% in einer Menge von 5-50%, vorzugsweise 30-50%, bezogen auf das Gesamtgemisch gelöst werden und anschließend
- in einer Nitrat-Pyrolyse-Anlage pyrolysiert werden, wobei die Reaktoraustrittstemperatur 400-700°C beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch das Nitrat-Pyrolyse-Verfahren erhaltene pulverförmige Material bei Temperaturen von 500-750°C zusätzlichen Tempereschritten unterzogen wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Tempern in einer sauerstoffhaltigen Gasatmosphäre durchgeführt wird mit einer Sauerstoffkonzentration von bis 100%.

4. Verwendung des nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-3 hergestellten Lithiummanganoxids zur Herstellung von Mangandioxidelektroden für galvanische Elemente.

5. Verwendung des nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-4 hergestellten Lithiummanganoxids zur Herstellung von Kathoden für elektrochemischen Zellen, worin Mangandioxidelektroden in Gegenwart von aprotischen Elektrolyten als Kathoden dienen, und als Anoden vorzugsweise Kohlenstoffelektroden eingesetzt werden.

6. Verwendung des nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-4 hergestellten Lithiumm-

anganoxids zur Herstellung von Mangandioxidelektroden für prismatischen und Rundzellen.

7. Verwendung des nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4 hergestellten Lithiummanganoxids zur Herstellung von Mangandioxidelektroden für sekundäre Batterien.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65